

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-500422

(P2002-500422A)

(43) 公表日 平成14年1月8日(2002.1.8)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 8/02

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02

テマコード(参考)

E 5 H 0 2 6

P

8/10

8/10

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2000-526989(P2000-526989)
(86) (22) 出願日 平成10年12月22日(1998.12.22)
(85) 翻訳文提出日 平成12年6月23日(2000.6.23)
(86) 国際出願番号 PCT/CA98/01160
(87) 国際公開番号 WO99/34466
(87) 国際公開日 平成11年7月8日(1999.7.8)
(31) 優先権主張番号 60/068,797
(32) 優先日 平成9年12月24日(1997.12.24)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)
(31) 優先権主張番号 09/216,207
(32) 優先日 平成10年12月18日(1998.12.18)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

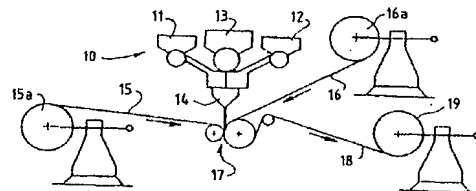
(71) 出願人 バラード パワー システムズ インコーポレイティド
カナダ国, プリティッシュ コロンビア
ブイ5ジェイ 5ジェイ9, パーナビー,
グレンリヨン パークウェイ 9000
(72) 発明者 ブライシュル、クリスチーネ
ドイツ連邦共和国 キルヒハイム、サール
シュトラッセ 9
(72) 発明者 ヘッドリッヒ、ベテル
ドイツ連邦共和国 マリアブルン、アムセ
ルヴェク 3
(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層電解質及び電極組立体の連続的製造方法

(57) 【要約】

連続的方法で、電気化学的電池のための少なくとも一つの予め形成された電極層、少なくとも一つの触媒層、及び少なくとも一つの電解質層を有する積層電解質及び電極組立体(積層組立体)を製造する。この方法は、触媒又は電解質層の少なくとも一つをその場で形成し、それを積層用媒体として用いることを含む。この方法は、積層組立体を連続的シート状に製造し、それを後で電気化学的電池で用いるための大きさ及び形に切断する。この方法は粒状触媒及び(又は)電解質材料を共押出しすることを含んでもよい。一つの態様として、触媒層及び電解質層を共押出しする。共押出しされた三層押出し物を、直ぐ隣接する予め形成した電極層と積層する。別の態様として、触媒層を押出し、その触媒層を、直ぐ隣接する予め形成した電極層と電解質層との間の積層用媒体として働かせる。更に別態様として、触媒層を二つの別々の予め形成した電極層に適用し、その触媒被覆電極層を、積層用媒体として働くその場で形成した電解質層と積層する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気化学的電池のための連続的多層積層組立体で：

予め形成した第一及び第二電極層；

前記第一電極層と第二電極層との間に介在させた電解質層で、電解質又は電解質前駆物質を含む電解質層；

前記第一電極層と、前記電解質層の第一主表面との間に介在させた第一触媒層；及び

前記第二電極層と、前記電解質層の第二主表面との間に介在させた第二触媒層；

を備えた積層組立体の連続的製造方法において、

(a) 前記電解質又は触媒層の少なくとも一つをその場で形成し、そして

(b) 前記少なくとも一つのその場で形成した層を、前記積層組立体の二つの隣接する予め形成した層を結合するための積層用媒体として用いる、
工程を有する連続的製造方法。

【請求項2】 第一触媒層と第二触媒層とが、異なった触媒組成物からなる、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 予め形成した第一及び第二の電極層が、可撓性炭素布又は炭素紙からなる、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 電極層が、 $30\text{ N} / 50\text{ mm}$ 以上の長手方向の破壊荷重を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 積層組立体をロールに巻く工程を更に有する、請求項1に記載の方法。

【請求項6】 工程(a)が、第一及び第二触媒層及びそれらの間に介在する電解質層からなる三層押出し物を共押出しすることを含み、工程(b)が、予め形成した第一及び第二電極層の間の積層用媒体として前記三層押出し物を用いることを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項7】 多層積層組立体を、前記複数の層と一緒にプレスする相対するカレンダーロールに通すことを更に含む、請求項6に記載の方法。

【請求項8】 工程(a)が、第一触媒層、電解質層、及び第二触媒層の少

なくとも一つを、粒状材料から誘導し、それを共押出しアセンブリー中へ導入することを含む、請求項6に記載の方法。

【請求項9】 工程(a)が、第一触媒層、電解質層、及び第二触媒層の少なくとも一つをペースト材料から誘導し、それを共押出しアセンブリー中へ導入する、請求項6に記載の方法。

【請求項10】 共押出しアセンブリーが、三層押出し物を形成するための多チャンネル単一スリット押出しダイスを有する、請求項8に記載の方法。

【請求項11】 第一触媒層、電解質層、及び第二触媒層の各々を、共押出しアセンブリーの各取り入れ口中へ夫々導入される各粒状材料から製造する、請求項8に記載の方法。

【請求項12】 積層組立体の層が一緒に結合された後、電解質前駆物質をイオン性電解質へ転化する工程を更に有する、請求項6に記載の方法。

【請求項13】 イオン性電解質が、ペルフルオロスルホン酸を基にした材料、ポリエーテルエーテルケトンケトンケトンを基にしたイオン伝導性重合体、及びスルホン化ポリトリフルオロスチレンを基にしたイオン伝導性重合体からなる群から選択される、請求項12に記載の方法。

【請求項14】 電解質層を予め形成し、工程(a)が、第一及び第二触媒層を押出すことを含み、工程(b)が、前記予め形成した電解質の両方の主表面を、予め形成した第一及び第二電極層に夫々結合するための積層用媒体として前記第一及び第二触媒層を用いることを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項15】 第一触媒混合物を押出して、第一電極層と、電解質層の第一主表面との間に第一触媒層を形成し、

前記第一電極層、前記第一触媒層、及び前記電解質層を、一対のカレンダーロールの間に通し、

第二触媒混合物を押出して、第一電極層と、前記電解質層の第一主表面との間に第二触媒層を形成し、

前記第二電極層、第二触媒層、及び前記電解質層を、一対のカレンダーロールの間に通す、

工程を更に有する、請求項14に記載の方法。

【請求項16】 第一触媒混合物及び第二触媒混合物の少なくとも一方を、粒状材料として押出しアセンブリー中へ導入する工程を更に有する、請求項14に記載の方法。

【請求項17】 第一触媒混合物及び第二触媒混合物を、粒状物としてタンデム押出しアセンブリーの別々の取り入れ口中へ導入する、請求項14に記載の方法。

【請求項18】 工程(a)が、電解質層を押出すことを含み、工程(b)が、前記電解質層を、その電解質層の両側の主表面と、積層組立体の予め形成された直ぐ隣接した層とを結合するための積層用媒体として用いることを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項19】 連続的に：

第一電極層の第一主表面に、第一触媒混合物を被覆して第一触媒層を形成し、
第二電極層の第一主表面に、第二触媒混合物を被覆して第二触媒層を形成し、
そして

次に電解質層を押出して、前記第一及び第二電極層の前記触媒被覆主表面の間の層をその場で形成する、

工程を更に有する、請求項18に記載の方法。

【請求項20】 積層組立体の層を一緒に結合した後、電解質前駆物質をイオン性電解質に転化する工程を更に有する、請求項19に記載の方法。

【請求項21】 イオン性電解質が、ペルフルオロスルホン酸を基にした材料、ポリエーテルエーテルケトンケトンを基にしたイオン伝導性重合体、及びスルホン化ポリトリフルオロスチレンを基にしたイオン伝導性重合体からなる群から選択される、請求項20に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、電気化学的燃料電池のための連続的多層積層電解質及び電極組立体(積層組立体)を製造するための改良された方法に関する。

【0002】

(背景技術)

電気化学的燃料電池は、燃料及び酸化剤を電気及び反応生成物へ転化する。固体重合体電気化学的燃料電池は、一般に膜電極組立体(MEA)を用いており、その場合イオン交換膜の形の電解質が二つの電極層の間に配置されている。電極層は、炭素繊維紙、炭素布のような多孔質電気伝導性シート材料から作られている。典型的なMEAでは、電極層は、典型的には薄く可撓性である膜に対する構造的サポートを与える。

【0003】

MEAは、希望の電気化学的反応を行わせるため、典型的には各膜/電極層界面に層として配置された微粉末白金粒子からなる電気触媒を含有する。外部負荷を通して電極間に電子を伝導するための通路を与えるため、電極が電氣的に結合されている。

【0004】

燃料電池の操作中、アノードでは燃料が多孔質電極層に浸透して電気触媒層で反応し、陽子及び電子を形成する。陽子はイオン交換膜を通してカソードへ移動する。カソードでは酸素含有ガス供給体が多孔質電極材料を透過してカソード電極触媒層で陽子と反応し、反応生成物として水を形成する。

【0005】

慣用的燃料電池では、MEAは二つの電気伝導性板の間に配置され、それら板の各々は、その中に形成された少なくとも一つの流通路を有するのが典型的である。それら流通路は燃料及び酸化剤を夫々の電極、即ち燃料側のアノード及び酸化剤側のカソードへ送る。単一の電池構造では、アノード及びカソード側の各々に流体流通フィールド板が配備されている。流体流通フィールド板は電流コレク

タとして働き、アノード及びカソードの夫々の触媒表面に燃料及び酸化剤を与え、使用済み流体流を除去するためのチャンネルを与える。

【0006】

電気化学的燃料電池で使用するためのMEAを製造する一つの既知の方法は、MEA部品と一緒に接合するのに加熱プレスを用いる方法である。この方法の欠点は、多孔質電極層、触媒材料、及び固体重合体電解質を有する全組立体を加熱プレスすることにより、それら部品の各々が望ましくない機械的及び熱的応力を受けることである。そのような機械的及び熱的応力は、作動する燃料電池中でのMEAの性能及び寿命を低下する。他の欠点は、この既知の方法の大量生産に対する適合性に関するものである。加熱プレス法は不連続又は「バッチ式」法であるのが典型的である。プレスを加熱しながら、電極、触媒層、及び固体イオン交換膜を有する層状構造体をプレス中に挿入し、その中でプレスし、次にそのプレスから取り出すのが典型的である。この慣用的バッチ法は、非効果的でコストが高く、時間のかかる工程制御を有する。

【0007】

ドイツ特許DE 195 09 748C2には、電極材料、触媒材料、及び固体電解質材料からなる複合積層体を製造するための一般的方法が記載されている。その部品材料は、静電気帯電表面上に配列し、外部からの加熱器で固体電解質材料の上側が柔らかくなるまでその固体電解質材料を加熱する。電解質材料の上側が未だ柔らかい間に、それに圧力を加えて触媒材料へ適用し、その触媒材料を重合体電解質に結合する。結合部が固まった後、複合積層体を表面から取り外す。この方法の問題点は、静電気帯電表面の大きさが製造されるMEAの大きさを限定することである。この方法では連続的シートを製造することはできない。

【0008】

従って、連続的積層電解質・電極組立体を製造するための連続的方法に対する必要性が存在する。連続的方法は、生産性及び製造過程の速度を増大することにより効率を改善し、それによって製造コストを低下することが望ましい。

【0009】

(発明の開示)

本発明の目的は、電気化学的エネルギー変換器、特に燃料電池に用いられるのみならず、電気分解器及び蓄電媒体（例えば、二重層キャパシタ）にも用いられる連続的多層積層組立体を製造するための改良された連続的製造方法を与えることにある。積層組立体には、第一及び第二の予め形成した電極層、それら第一及び第二電極層の間に介在させた電解質層、第一電極層と電解質層の第一主表面との間に介在させた第一触媒層、第二電極層と電解質層の第二主表面との間に介在させた第二触媒を有する。電解質層はイオン性電解質、又は電解質として適当なイオン性形に転化することができる電解質前駆物質を含む。本方法は、触媒及び電解質層の少なくとも一つをその場で形成し、その場で形成されたその層を積層用媒体として積層組立体の二つの直ぐ隣接する予め形成した層と前記その場で形成した層とを結合し、それにより積層組立体の二つの予め形成した層と一緒に結合する。その場で形成した層は積層用媒体として働くのが好ましいが、積層組立体の層と一緒にプレスする時に、依然として柔らかいか又は成形可能な状態になっている。

【0010】

本方法の一つの態様として、第一及び第二触媒層と電解質層とを全て三層押出し法によりその場で形成する。三層押出し物の両側の主表面は、直ぐ隣接する予め形成した電極層にその三層押出し物を結合するための積層用媒体として働く。三層押出し物は、多チャンネル、単一スリット押出しダイスを用いて製造することができる。適当な触媒混合物及び電解質材料（又は電解質前駆物質材料）を、押出しアセンブリーの別々の取り入れ室中に連続的に供給する。これらの材料は粒状又はペーストの形になっているのが好ましい。取り入れ室の各々は、押出しダイス中のチャンネルの一つと流通するように接続されている。

【0011】

電解質層のために選択された材料は、電気化学的電池中のイオン交換層として適切なものであるか、又はイオン交換層へ変化させることができる前駆物質電解質材料である。例えば、前駆物質材料は、非イオン性形態のものからイオン性形態のものへ、例えば加水分解のような既知の方法を用いて、押出し後に転化することができる。

【0012】

製造された電解質層は、次の性質を有するのが好ましい：

- － 反応物流体に対し実質的に不透過性；
- － イオン伝導体；
- － 電気絶縁体；及び
- － 電気化学的燃料電池環境中で実質的に不活性。

積層組立体中では、電解質層は固体状態になるか、又はゲル又はペーストの形のままだっていてもよい。電解質材料は重合体であるのが好ましいが、それが上述の性質を持つ限り、非重合体でもよい。幾つかの好ましい電解質材料の幾つかの例は、ナフィオン(Nafion) (商標名) のようなペルフルオロスルホン酸系材料、ポリエーテルエーテルケトン系イオン伝導性重合体、スルホン化ポリトリフルオロスチレン系イオン伝導性重合体、例えば、BAM (商標名) 重合体である。

【0013】

触媒混合物は、触媒粒子及び結合剤材料からなっているが好ましく、結合剤材料は電解質層と結合するのに相容性を持つのが好ましく、電解質層で用いられる材料と同じでもよい。触媒混合物は、流体輸送性、透過性、イオン伝導性及び電気伝導性のような触媒層の好ましい性質を向上させる添加剤を含んでいてもよい。記載した方法を用いて、異なった触媒混合物を別々の押出しアセンブリー室へ導入することにより、二つの触媒層のための異なった触媒混合組成物を用いることができる。

【0014】

共押出し (co-extrusion) 工程に続き、三層押出し物を、2枚の予め形成した電極シートの上に連続的に配置する。電極シートは、ロールから供給される連続的帯状材料である。電極層は、30 N/50 mm以上の長手方向の破壊荷重を有する可撓性炭素布又は炭素紙シート材料からなるのが好ましい。このようにして三層押出し物は、予め形成した電極シートの上に介在させ、それらに結合する。積層組立体はそれら層と一緒にプレスする相対するカレンダーロールの間に通すのが好ましい。本方法の生成物は、連続的積層組立体であり、それ

はロールに巻いて保存してもよく、或は更に製造工程へ送り、例えば、切断機へ送って、積層組立体を希望の大きさ及び形に切断してもよい。

【0015】

本方法の第二の態様では、触媒層だけをその場で形成し、それらが積層用媒体として働く。この態様では、電解質層及び電極層は、ロールから供給された予め形成されたシートであるのが好ましい。アノード触媒混合物及びカソード触媒混合物を連続的に押出し、電解質シートと夫々の多孔質電極シートとの間に配置する。

【0016】

積層組立体は、少なくとも一对のカレンダーロールの間に通し、それらの層と一緒にプレスするのが好ましい。触媒層の挿入は、順次又は同時に行うことができる。もし挿入を順次行うならば、各触媒層を挿入した後、積層組立体を一对のカレンダーロールを有する積層機械に通す。

【0017】

第二の態様では、本方法は、第一及び第二の触媒混合物のための別々の室及び押出しダイスを有するタンデム押出し (tandem extrusion) アセンブリーを用いるのが好ましい。第一及び第二の触媒混合物は組成が異なってもよく、粒状又はペースト状で押出しアセンブリー中に供給されるのが好ましい。

【0018】

第三の態様では、電解質層が積層用媒体として働く。アノード及びカソードの触媒混合物を先ず夫々のアノードシート及びカソードシートへ適用する。別法として、予め形成した電極に触媒層を予め被覆する。触媒層を電極シートへ適用するための幾つかの既知の方法が存在する。例えば、触媒を電極シート上へ噴霧、スクリーンプリント、又はロール掛けする既知の方法が存在する。

【0019】

電解質層は、被覆アノードとカソードシートとの間でその場で押出し、形成する。次に積層組立体を一对のカレンダーロールに通して送り、それら層と一緒にプレスして積層工程を完了する。この方法は、本方法の第一の態様に関して述べ

たやり方と同じやり方で、更に積層組立体を処理して前駆物質電解質材料をイオン形態へ転化する工程を更に含んでもよい。

【0020】

記載した方法を用いると幾つかの利点を得られる。例えば、積層組立体の層の少なくとも一つを積層用媒体として用いることの利点は、個々の層と一緒に結合するための付加的工程を必要としないことである（即ち、加熱プレス、又は溶媒を適用して後でそれらを除去すること、又は接着剤を使用する必要はない）。

【0021】

押出し工程を用いる利点は、 $2\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ の押出し層の厚さが可能なことである。従って、 $10\mu\text{m}$ 以下の厚さの触媒層を選択して、高価な貴金属の使用量を減少させることができる。

【0022】

更に、共押出し工程を、積層組立体の電解質層と電極層との著しい混合を防止するように設計することができる。

【0023】

本発明の方法の更に別の利点は、達成することができる製造速度である。同様な処理について、 $400\text{m}/\text{分}$ までの製造速度を達成することができる。三つの記載した態様は積層用媒体を押出すことを含むが、噴霧被覆、刷毛塗り、及びロール掛けのような他の被覆層形成方法も、その場で積層用媒体を形成する方法として考えられている。

【0024】

本発明の利点、性質及び付加的特徴は、図面に関連して行う次の記載から一層明らかになるであろう。

【0025】

（好ましい態様についての詳細な説明）

本発明は、電気化学的燃料電池で用いるための積層組立体を製造する改良された方法に関する。この方法は、積層組立体のための積層用媒体として電解質層又は触媒層の少なくとも一つを用いることを含んでいる。本方法は、連続シートとして積層組立体を製造するために押出し工程と組合せたカレンダー工程を用いる

のが好ましい。

【0026】

図1に示した第一の態様では、共押出しアセンブリー10は、夫々ロール15a、16aから引き出された2枚の電極シート15、16の間に配置される三層電解質・触媒押出し物を与える。

【0027】

共押出しアセンブリー10には、触媒及び電解質材料を受け取るための三つの取り入れ口11、12、13が具えられており、それら材料は粒状でもペースト状でもよい。実際には中心取り入れ口13にイオン性電解質のための前駆物質（例えば、非アイオノマー重合体粒子）が供給されるのが好ましい。外側の取り入れ口11、12には、夫々アノード触媒及びカソード触媒を含む適当な粒子が供給される。アノード触媒はカソード触媒とは組成が異なってもよい。他の入口11、12には、粒状物の代わりに、触媒のペースト混合物、例えば押出し可能で、積層用媒体として働くことができる重合体電解質溶液を供給してもよい。

【0028】

共押出しアセンブリー10の内部には、三つのスクリュウ供給器（図示されていない）及び多チャンネル単一スリット押出しダイス14が存在し、そのダイスから、アノード及びカソードの触媒層と、それらの間に配置された重合体電解質層とからなる共押出しされる三層押出し物が出てくる。

【0029】

押出しダイス14から出てくる三層押出し物は、2枚の電極シート15、16の間に配置されるが、アノード及びカソードの触媒層はその押出し工程から依然として柔らかいままである。電極シート15、16は、可撓性不織布炭素繊維紙、炭素繊維布、又は或る他の多孔質電気伝導性材料から作られている。

【0030】

電極シート15、16の間に介在させる三層押出し物は、少なくとも一対のカレンダーロールからなる積層場所17へ供給する。積層場所17は三層押出し物と電極シート15、16とを積層し、連続的積層組立体シート18を形成し、それは保存ロール19に巻いてもよい。

【0031】

図2に例示した第二の態様では、本方法はタンデム押出しアセンブリー20を用い、それは二つの別々の積層段階で予め形成した膜電解質シート23と予め形成した電極シートとの間に触媒層を付着させる。

【0032】

タンデム押出しアセンブリー20には、二つの取り入れ口21及び22が配備されている。各取り入れ口21、22は、押出し器28、29の夫々一つに、アノード触媒粒子及びカソード触媒粒子を供給する。

【0033】

この第二の態様では、アノード触媒層を押出し器28の中で、保存ロールから引き出された膜電解質23と電極シート24との間に押出す。電極シート24と膜電解質23との間に挿入されたアノード触媒層は、積層場所25へ送られ、そこで積層される。

【0034】

積層場所25により形成された積層シートは、押出し器29によって第二電極シート及びそれらの間に介在させたカソード触媒層と一緒に第二積層場所27へ供給する。積層場所27を出た積層体は、本発明に従って製造された連続的積層組立体シートであり、保存ロール（図示されていない）へ供給してもよい。

【0035】

積層場所25及び27の各々は、成分シートをそれらの間に介在する積層用媒体と一緒にプレスするための少なくとも一対のカレンダーロール26を有する。

【0036】

この第二の態様では、二つの触媒層は予め形成された電極シートと中心に位置する予め形成された膜電解質23との間の積層用媒体として働く。

【0037】

押出しアセンブリー取り入れ口21及び22中へ供与された粒子は、好ましくは触媒と重合体材料との混合物からなる。例えば、触媒が白金(Pt)である場合、その粒状混合物は1%～40%のPtを含むのがよく、この場合、望ましい触媒含有量は $Pt\ 0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ である。粒状混合物の残りは、重合体電解

質への前駆物質、電気伝導性粒子、及び気孔形成剤のような他の添加剤からなっているてもよい。異なった触媒材料を用いた場合、希望の含有量により他の割合が好ましいこともある。好ましい態様として、Ptを用い、触媒層のために $0.1 \sim 4.0 \text{ mg/cm}^2$ 、好ましくは 1.0 mg/cm^2 のPt含有量を得るためには、この割合は約10%のPtである。

【0038】

押出し工程は、粒状材料を加熱及び溶融する処理を含んでいてもよい。従って、前駆物質触媒及び（又は）電解質層の少なくとも一つを加熱押出しする方法を実施し、危険な条件を回避するため、粒状材料は揮発性成分を含まないのが好ましい。重合体電解質及びそれらの前駆物質については、適当な処理温度は $150^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ の範囲にあるのが典型的である。一層一般的には、典型的な重合体電解質材料の分解を回避するため、好ましい処理温度範囲は、約 $180^\circ\text{C} \sim 185^\circ\text{C}$ である。

【0039】

別法として、冷間押出し法を用いてもよく、この場合、押出し材料はペースト又はスラリー混合物の形をしている。

【0040】

図3に例示した第三の態様では、本発明の方法は、電極シート33、34上に触媒層を先ず付着させることを含む。次に触媒被覆電極シート33、34を、その場で形成された電解質層を積層用媒体として働かせながら、その電解質層と積層する。

【0041】

図3に示したように、2枚の予め形成した電極シート33及び34を、夫々保存ロールから引き出す。次に電極シート33及び34を夫々の被覆又は下塗り位置30及び31に通し、そこで夫々アノード触媒層及びカソード触媒層を電極シート33及び34へ適用する。被覆場所30及び31は当業者に知られており、この既知の手順の表現を簡単にするため、夫々三つの矢印で示されているだけである。例えば、被覆場所30及び31は、ロール掛け適用、噴霧適用、スクリーンプリント、又は他の既知の方法を有する。被覆場所30及び31は、二次乾燥

段階を持ってもよい。

【0042】

電極シート33及び34を夫々触媒層で被覆した後、電解質材料、又は電解質への前駆物質材料を、触媒被覆電極シート33と34の間に押出す。次に積層組立体を積層場所35へ送り、そこで組立体と一緒に積層する。積層場所35は、少なくとも一对のカレンダーロールを備え、それによって成分シートを、それらの間に介在させた積層用媒体と一緒にプレスする。この態様では、電解質層32、典型的には電解質前駆物質材料が、積層用媒体として働く。次に積層された組立体を保存ロール37へ供給するか、又は更に別の製造工程へ供給する。

【0043】

本方法の態様のいずれにおいても、更に別の製造工程の一つは、非イオン性電解質前駆物質材料をイオン性電解質状態へ、加水分解のような既知の方法を用いて転化する工程を含む。

【0044】

更に、或る場合には、各触媒の効果を向上させるため、例えば、燃料電池の異なった燃料又は酸化剤と共に用いるため、カソード触媒とは異なったアノード触媒を配合することが望ましい。

【0045】

好ましい態様として、電極シートをロールから供給し、ロールに保存し、積層工程中引張られた状態に維持するために、炭素繊維紙又は布のような可撓性で破断しにくい炭素材料から電極シートを形成するのが望ましい。電極シート材料の望ましい破壊荷重は、積層用機械の巻取り速度及び張力に依存する。例えば、400m/分までの製造速度で作動する積層機械の場合、電極シートとして用いられる可撓性炭素繊維紙又は布の長手方向の破壊荷重は、30N/50mm以上であるのが好ましい。

【0046】

方法に関連した用語「連続的」とは、ロールに巻くことができる連続的シートを生ずる、リールからリールへ運ばれる方法のような方法を述べていることは当業者に分かるであろう。積層された組立体は後で電気化学的電池で用いるのに望

ましい形及び大きさに切断する。勿論、それら層の幾つかのための材料が予め成形され、ロールから供給される場合、或は最終積層組立体がロールに巻かれる場合、そのような連続的方法はロールを切り替えるために周期的に中断する必要があるであろう。

【0047】

積層工程で用いられるカレンダーロールにも、積層組立体中に開口を形成するための手段が具えられている。例えば、カレンダーロールの一つは、燃料電池積層体中の内部マニホールド及び（又は）内部連結棒に適合する孔を形成するための切込刃を持ってもよい。

【0048】

本発明の特定の部材、態様及び適用について示し、記述してきたが、勿論本発明は、それらに限定されるものではない。なぜなら、特に前記教示を考慮して当業者は修正を行うことができるからである。従って、特許請求の範囲は、本発明の本質及び範囲に入るそれらの特徴を組み込んだそのような修正を包含するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

改良された連続的製造方法の第一の態様に従い、積層組立体を製造する方法を概略的に例示する図である。

【図2】

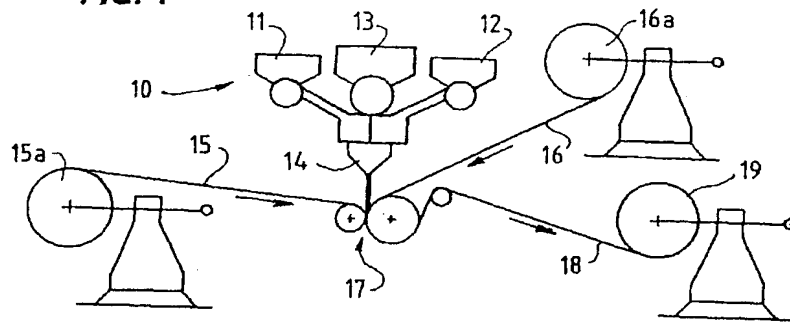
改良された連続的製造方法の第二の態様に従い、積層組立体を製造する方法を概略的に例示する図である。

【図3】

改良された連続的製造方法の第三の態様に従い、積層組立体を製造する方法を概略的に例示する図である。

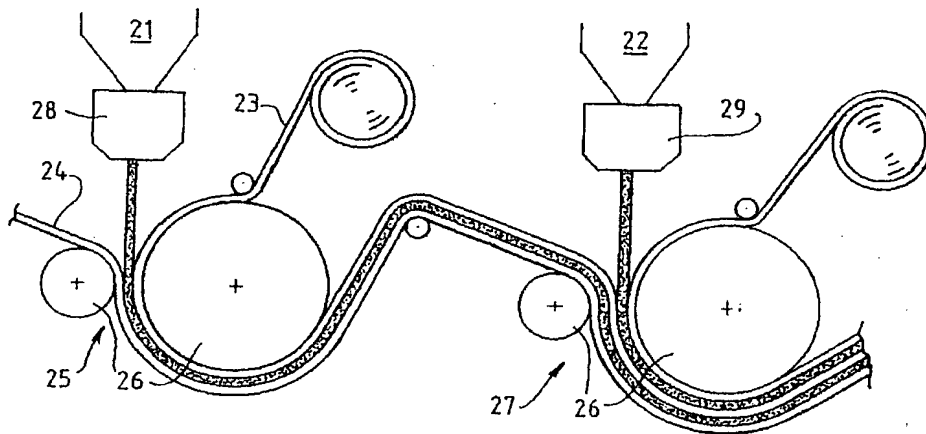
【図1】

FIG. 1



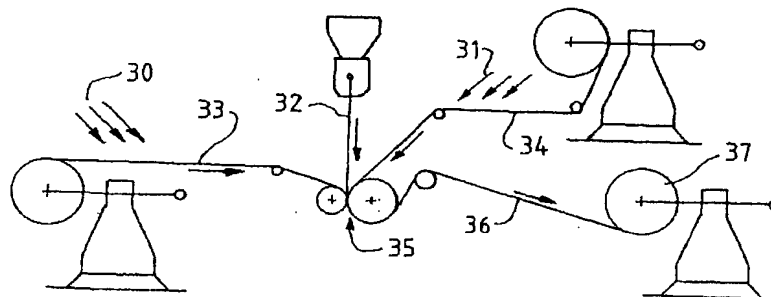
【図2】

FIG. 2



【図3】

FIG. 3



【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年1月28日(2000. 1. 28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】

製造された電解質層は、次の性質を有するのが好ましい：

- － 反応物流体に対し実質的に不透過性；
- － イオン伝導体；
- － 電気絶縁体；及び
- － 電気化学的燃料電池環境中で実質的に不活性。

積層組立体中では、電解質層は固体状態になるか、又はゲル又はペーストの形のままになっていてもよい。電解質材料は重合体であるのが好ましいが、それが上述の性質を持つ限り、非重合体でもよい。幾つかの好ましい電解質材料の幾つかの例は、ナフィオン(Nafion)(商標名)のようなペルフルオロスルホン酸系材料、ポリエーテルエーテルケトンケトン(ポリ(オキシ-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレンカルボニル-1, 4-フェニレン)又はピーク(PEEK))系イオン伝導性重合体、スルホン化ポリトリフルオロスチレン系イオン伝導性重合体、例えば、BAM(商標名)重合体である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】削除

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年2月28日(2000.2.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気化学的電池のための連続的多層積層組立体で：

予め形成した第一及び第二電極基体層；

前記第一と第二の電極基体層との間に介在させた電解質層で、電解質又は電解質前駆物質を含む電解質層；

前記第一電極基体層と、前記電解質層の第一主表面との間に介在させた第一触媒層；及び

前記第二電極基体層と、前記電解質層の第二主表面との間に介在させた第二触媒層；

を備えた積層組立体の連続的製造方法において、

(a) 前記電解質又は触媒層の少なくとも一つを流動性材料から形成し、そして

(b) 工程(a)で形成した少なくとも一つの層を、前記積層組立体の二つの隣接する予め形成した層を結合するための積層用媒体として用いる、

工程を有する連続的製造方法。

【請求項2】 第一触媒層と第二触媒層とが、異なった触媒組成物からなる、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 予め形成した第一及び第二の電極基体層が、可撓性炭素布又は炭素紙からなる、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 電極基体層が、30N/50mm以上の長手方向の破壊荷重を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 積層組立体をロールに巻く工程を更に有する、請求項1に記

載の方法。

【請求項6】 工程（a）が、第一及び第二触媒層及びそれらの間に介在する電解質層からなる三層押出し物を共押出しすることを含み、工程（b）が、予め形成した第一及び第二の電極基体層の間の積層用媒体として前記三層押出し物を用いることを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項7】 多層積層組立体を、前記複数の層と一緒にプレスする相対するカレンダーロールに通すことを更に含む、請求項6に記載の方法。

【請求項8】 工程（a）が、第一触媒層、電解質層、及び第二触媒層の少なくとも一つを、粒状材料から誘導し、それを共押出しアセンブリー中へ導入することを含む、請求項6に記載の方法。

【請求項9】 工程（a）が、第一触媒層、電解質層、及び第二触媒層の少なくとも一つをペースト材料から誘導し、それを共押出しアセンブリー中へ導入する、請求項6に記載の方法。

【請求項10】 共押出しアセンブリーが、三層押出し物を形成するための多チャンネル単一スリット押出しダイスを有する、請求項8に記載の方法。

【請求項11】 第一触媒層、電解質層、及び第二触媒層の各々を、共押出しアセンブリーの各取り入れ口中へ夫々導入される各粒状材料から製造する、請求項8に記載の方法。

【請求項12】 積層組立体の層が一緒に結合された後、電解質前駆物質をイオン性電解質へ転化する工程を更に有する、請求項6に記載の方法。

【請求項13】 イオン性電解質が、ペルフルオロスルホン酸を基にした材料、ポリエーテルエーテルケトンケトンを基にしたイオン伝導性重合体、及びスルホン化ポリトリフルオロスチレンを基にしたイオン伝導性重合体からなる群から選択される、請求項12に記載の方法。

【請求項14】 電解質層を予め形成し、工程（a）が、第一及び第二触媒層を押出すことを含み、工程（b）が、前記予め形成した電解質の両方の主表面を、予め形成した第一及び第二電極基体層に夫々結合するための積層用媒体として前記第一及び第二触媒層を用いることを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項15】 第一触媒混合物を押出して、第一電極基体層と、電解質層

の第一主表面との間に第一触媒層を形成し、

前記第一電極基体層、前記第一触媒層、及び前記電解質層を、一対のカレンダーロールの間に通し、

第二触媒混合物を押出して、第一電極基体層と、前記電解質層の第一主表面との間に第二触媒層を形成し、

前記第二電極基体層、第二触媒層、及び前記電解質層を、一対のカレンダーロールの間に通す、

工程を更に有する、請求項14に記載の方法。

【請求項16】 第一触媒混合物及び第二触媒混合物の少なくとも一方を、粒状材料として押出しアセンブリー中へ導入する工程を更に有する、請求項14に記載の方法。

【請求項17】 第一触媒混合物及び第二触媒混合物を、粒状物としてタンデム押出しアセンブリーの別々の取り入れ口中へ導入する、請求項14に記載の方法。

【請求項18】 工程(a)が、電解質層を押出すことを含み、工程(b)が、前記電解質層を、その電解質層の両側の主表面と、積層組立体の予め形成された直ぐ隣接した層とを結合するための積層用媒体として用いることを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項19】 連続的に：

第一電極基体層の第一主表面に、第一触媒混合物を被覆して第一触媒層を形成し、

第二電極基体層の第一主表面に、第二触媒混合物を被覆して第二触媒層を形成し、そして

次に電解質層を押出して、前記第一及び第二の電極基体層の前記触媒を被覆した主表面の間の層をその場で形成する、

工程を更に有する、請求項18に記載の方法。

【請求項20】 積層組立体の層を一緒に結合した後、電解質前駆物質をイオン性電解質に転化する工程を更に有する、請求項19に記載の方法。

【請求項21】 イオン性電解質が、ペルフルオロスルホン酸を基にした材

料、ポリエーテルエーテルケトンケトンを基にしたイオン伝導性重合体、及びスルホン化ポリトリフルオロスチレンを基にしたイオン伝導性重合体からなる群から選択される、請求項20に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01M8/10 C25B9/00		Int. l. Application No. PCT/CA.98/01160
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01M C25B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	W0 97 23919 A (HOECHST AG ;BOENSEL HARALD (DE); CLAUSS JOACHIM (DE); DECKERS GREG) 3 July 1997 see claims 1-9,13-19,29; figure 3; example 1 see page 3, last paragraph - page 4, paragraph 2 see page 8, last paragraph - page 9, paragraph 4; figures 1,2 see page 9, last paragraph - page 10, paragraph 4 see page 11, paragraph 3 - page 12, last paragraph	1-3,5,14
A	---	13
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 May 1999		Date of mailing of the international search report 26/05/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer D'hondt, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. l. Application No
 PCT/CA 98/01160

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 23916 A (HOECHST AG ;CLAUSS JOACHIM (DE); BOENSEL HARALD (DE); DECKERS GREG) 3 July 1997 see page 20, last paragraph - page 21, paragraph 1 see page 26, paragraph 3 - page 28, paragraph 2; figures 10-12 see page 31, last paragraph - page 33, paragraph 3 see claims 4,5,7,16,19,23-27,30,31	1-3
A	-----	13,18
X	DE 195 09 749 A (DEUTSCHE FORSCH LUFT RAUMFAHRT) 2 October 1996 see column 6, line 51 - column 7, line 31; claims 1,12,14-17; figure 3	1,3
A	WO 97 47052 A (SOUTHWEST RES INST) 11 December 1997 see claim 5; figure 3	18
A	EP 0 736 921 A (BALLARD POWER SYSTEMS ;JOHNSON MATTHEY PLC (GB)) 9 October 1996 see column 7, line 20 - line 41; claim 15	14
A	US 5 536 278 A (ST-AMANT GUY ET AL) 16 July 1996 see column 3, line 25 - line 37; figure 2	1
A	US 5 290 642 A (MINH NGUYEN Q ET AL) 1 March 1994 see claims 2-5; figure 6	1
A	DE 195 09 748 A (DEUTSCHE FORSCH LUFT RAUMFAHRT) 2 October 1996 cited in the application	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. l. Application No

PCT/CA 98/01160

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9723919 A	03-07-1997	DE 19548421 A	11-09-1997
		CA 2241022 A	03-07-1997
		CZ 9801959 A	11-11-1998
		EP 0868760 A	07-10-1998
		PL 327288 A	07-12-1998
WO 9723916 A	03-07-1997	DE 19548422 A	11-09-1997
DE 19509749 A	02-10-1996	FR 2731844 A	20-09-1996
		US 5761793 A	09-06-1998
WO 9747052 A	11-12-1997	AU 3376697 A	05-01-1998
EP 0736921 A	09-10-1996	AU 5048596 A	17-10-1996
		CA 2173563 A	06-10-1996
		DE 69600422 D	20-08-1998
		DE 69600422 T	10-12-1998
		JP 9027326 A	28-01-1997
		US 5795669 A	18-08-1998
US 5536278 A	16-07-1996	CA 2123459 A	24-09-1995
US 5290642 A	01-03-1994	AU 647344 B	17-03-1994
		AU 8539891 A	30-03-1992
		CA 2090683 A	12-03-1992
		DE 69105985 D	26-01-1995
		DE 69105985 T	24-05-1995
		EP 0549695 A	07-07-1993
		IL 98709 A	31-08-1995
		JP 6502957 T	31-03-1994
		WO 9204740 A	19-03-1992
DE 19509748 A	02-10-1996	FR 2731843 A	20-09-1996
		US 5738905 A	14-04-1998

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY,
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I
T, LU, MC, NL, PT, SE), AU, CA, D
E, GB, JP, US

(72)発明者 ハーン、アルフレッド
ドイツ連邦共和国 オエル - エルケン
シュヴィック、ハインリッヒシュトラ-
セ 3

Fターム(参考) 5H026 AA06 BB00 BB02 BB04 BB08
CC08 CX03 EE05 EE18 EE19
HH00